

温度可変 pMAIRS 法を活用したポリイミド製膜過程における 分子鎖配向挙動の解析

(東工大・物質応化) ○石毛 亮平, 田中 和幸, 安藤 慎治

【要旨】

本研究では、異方性を有する薄膜内で起こる反応を伴った複雑な構造変化の精密解析を簡易に実現する手法として、従来型のフーリエ変換赤外吸収分光 (FTIR) 光度計を基盤とする温度可変-赤外 p 偏光多角入射分解分光法 (VT-pMAIRS) 法を新たに開発し、これをポリアミド酸 (PAA) 薄膜の加熱イミド化過程の分子配向解析に適用した。特にピロメリット酸 (PMDA) から合成される全芳香族ポリイミド薄膜 (厚み 500 nm 以下) においては、イミド化に伴う分子鎖配向機構が厚膜とは全く異なること、4,4'-ビフタル酸 (sBPDA) 骨格を有する PAA 薄膜の熱イミド化では生成する PI が剛直棒状であっても面内配向が誘起されない場合もあるなどの新規現象が見出され、VT-pMAIRS が高分子薄膜の精密解析に極めて有効であることを実証した。

【緒言】

ポリイミド (PI) 薄膜は液晶ディスプレイの配向膜の作製に欠かせない材料であり、薄膜表面における PI 分子鎖の配向が液晶分子の配向規制力の支配因子とされる^[1]。PI 分子鎖の面内配向は、前駆体であるポリアミド酸 (PAA) 膜を熱イミド化する際に誘起されるため^[1]、高性能の液晶配向膜の開発には、加熱昇温過程で刻々と変化する分子鎖配向を定量評価することが極めて重要となる。高分子薄膜の代表的な配向解析手法には、分光エリプソメトリー法、微小角入射広角 X 線回折法 (GI-WAXD) 等があるが、各々に原理上の課題も存在する。熱処理中の PAA 膜は PAA セグメントと PI セグメントの混合物であり、またラビング工程を経て製造される配向膜の表面には凹凸が生じるために、分光エリプソメトリー法の解析に必須であるモデル化や平滑膜の調製が困難である。また、多くの PI 膜は第二種の乱れが極めて大きい結晶、液晶ガラス、または配向非晶を形成し、明確な結晶は得られないが、GI-WAXD 法は明確な回折像を示さない非晶性材料の精密解析には適さない。加熱処理中の PAA 膜のような非晶質の多成分系薄膜にも有効かつ簡便な分析手法の代表例にフーリエ変換赤外分光法 (FTIR) があるが、従来の透過法では、面内 (in-plane, IP) 方向のスペクトルのみが測定可能であり面外 (out of plane, OP) 方向のスペクトルが得られないため、配向解析には不十分である。OP スペクトルを計測可能な手法に全反射臨界角 (ATR) 法、反射吸収 (RAS) 法があるが、ATR 法は試料厚が赤外光の浸み込み深さに満たない薄膜の解析には適さず、膜厚が 100 nm 前後の配向膜の解析には適用できない。また RAS 法は薄膜に適するが、基板を金属とする必要がある上に OP スペクトルしか得られないため、同一試料の OP と IP スペクトルを直接比較できない課題がある。一方、近年開発された pMAIRS 法は、測定波長域において光学的に透明かつ屈折率が十分に大きい基板上の薄膜に対して、一切の仮定や試料の屈折率等の光学定数を必要とせず、IP と OP 方向の吸収スペクトルを同一の縦軸スケールで同時に取得

できる画期的な手法である[2]. この pMAIRS 法は回帰分析の一種であるために, 計量誤差の原因となる凹凸が存在する薄膜に対しても定量的な分析が可能であり, これは平滑多層膜の多重薄膜干渉モデルを前提とした他の分光学的手法と比較して極めて優位な特徴である. 特に赤外領域における pMAIRS 法は, FTIR 法に特有の高い官能基選択性を活用できる上に, Si や Ge 等の中赤外域で透明かつ高屈折率の基板を容易に入手可能なため, 既存の手法では困難であった明確な結晶を形成しない複合系薄膜(膜厚 < 500 nm)の反応解析や分子配向解析に対して極めて強力な手法となりうる. 本研究では, pMAIRS 法に独自の温度可変装置を組み合わせた温度可変(VT)-pMAIRS 法を開発し, これを駆使することにより見出された全芳香族 PAA 薄膜の加熱イミド化過程にまつわる種々の新規現象[1]について報告する.

【実験】

Fig. 1 に示す 6 種の全芳香族 PI の前駆体 PAA について, NMP 溶液(1~2wt%)を両面研磨 Si 基板上にスピコートし, その後に窒素気流下にて 70 °C で乾燥することで, 厚さが約 150 nm の薄膜を調製した. これらの PAA 薄膜に対し, 昇温過程における VT-pMAIRS 測定を実施し, 加熱に伴う配向変化を追跡した. VT-pMAIRS 測定には真空試料室を備えた赤外分光計(日本分光製 FT-IR 6100)を用い, Si 基板上の試料にセラミックヒーターと熱電対を密着させること

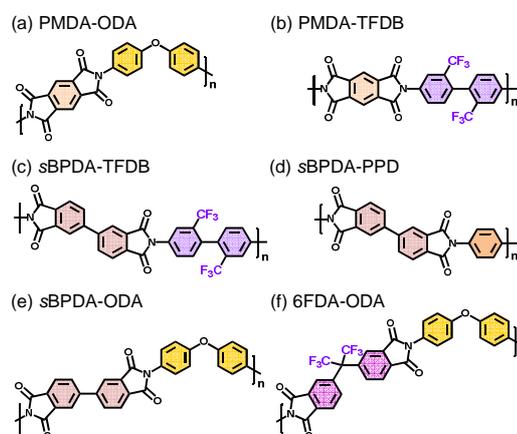


Fig. 1 Chemical structures of six fully aromatic PIs investigated by VT-pMAIRS.

で試料温度を制御した. 赤外 p 偏光の入射角を 9°から 44°まで 7°毎に変化させた際に得られる 6 組のシングルビームスペクトル(SBS)に関する回帰方程式を解くことで, 試料とバックグラウンドの各々に対して IP 及び OP 方向の SBS を得た[1, 2]. 各 SBS の測定条件は, 分解能 4 cm⁻¹, 積算数 64 回, 測定波数域は 4000–1000 cm⁻¹とした. また, 分光エリプソメリー測定には, M-2000U(J. A. Woolam 社製)を使用した. 分子鎖の配向状態は Fig. 2 に示すオイラー角(ヨー角 φ, ピッチ角 θ, ロール角 ψ)で表し, 分子鎖の配向指標として一軸配向秩序度 $S = (3\langle \cos^2\theta \rangle - 1)/2$ を用いた(-0.5 ≤ S ≤ 1)であり, スピコート膜の場合には S = -0.5, 0, 1 が完全面内配向, ランダム配向, 完全垂直配向に各々対応する). この S は,

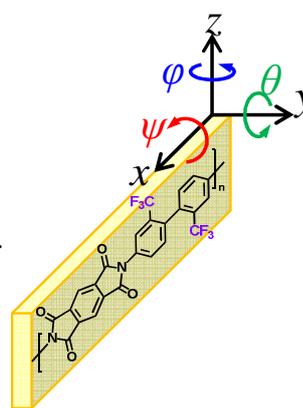


Fig. 2 Three Euler angles to define molecular orientation.

IPとOPスペクトルで観測される分子軸(x軸)と平行な遷移双極子モーメント μ を有するバンドの吸収の二色比 D_xを用いて, $S = (1-D_x)/(1+2D_x)$ から算出した. ここで, $D_x = A_{IP,x}/A_{OP,x}$ であり, A_{IP,i}は IP 方向のスペクトルで観測される i 軸に平行な μ を有するバンドの吸収強度である. また, イミド環面の edge-on 配向の程度は, $\langle \cos^2\psi \rangle = (1+2D_x)/[2D_x(1+2D_z)]$ を指標として評価した(D_z = A_{IP,z}/A_{OP,z}). 分子座標 xyz の定義は Fig.2 に示したとおりである(x軸は分子軸, z軸は

イミド環面と平行かつ分子軸に垂直な軸に対応する)。

【結果・考察】

まず完全にイミド化が進行したとみなせる 350 °C で熱イミド化した薄膜試料について, pMAIRS 法から評価される配向度 S_{IR} と, 分光エリプソメリー法から計測した面外/面内の複屈折 Δn より評価される S_{ELL} を比較することで, 本系における pMAIRS 解析の妥当性を検討した. 各 PI 薄膜試料に対して, 両測定から評価した各 S の相関を Fig. 3 に示す. ここで, pMAIRS 法においては分子軸 (x 軸) と平行な μ を有する CN 結合の伸縮振動バンド ($\sim 1370 \text{ cm}^{-1}$) の二色比から S_{IR} を, また分光エリプソメリー法においては複屈折と配向

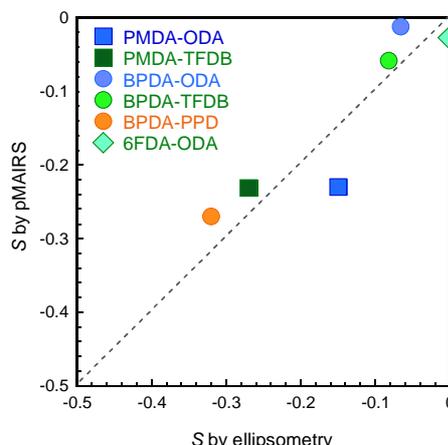


Fig. 3 Correlation between S_{IR} and S_{ELL} of the six PIs.

秩序度の関係式 $\Delta n = S \cdot \Delta n^0$ を用いて S_{ELL} を評価した (Δn^0 は固有複屈折であり, 密度汎関数 (DFT) 法から計算される分子分極率を Vuks の式に代入することで得られる[1]). 両測定から評価した S は, コンホメーションの自由度が低く Δn^0 を高精度で計算可能な剛直な PI 群で特によく一致しており, pMAIRS 法の妥当性が示された. また, pMAIRS 解析は薄膜近似を前提としてその妥当性が理論的に検証されているが[3], 実際にどの程度の膜厚の試料にまで適用可能かを実験的に確認した報告例が無かった. そこで, PMDA-TFDB 薄膜を標準試料として S_{IR} と S_{ELL} の膜厚依存性を比較することで適用可能な膜厚範囲を検討した. その結果, S_{IR} と S_{ELL} は膜厚 500 nm 未満の領域でよく一致し, それより厚い領域では $|S_{ELL}| > |S_{IR}| \approx 0$ となった. これは, 厚膜の pMAIRS 測定では IP と OP スペクトルが正しく分離されず, 面内配向性 ($|S_{IR}|$) が過小評価されたためである. 本検討から, 膜厚が測定波長の 10% 未満であれば pMAIRS 測定は妥当な結果を与えることを実証した.

次に, VT-pMAIRS 解析の代表例として PMDA-ODA と sBPDA-PPD の前駆体 PAA 薄膜について熱イミド化した際の配向挙動を比較した結果を示す. VT-pMAIRS 法に基づき各 PAA 膜の昇温過程における IP, OP スペクトルを取得し, PI セグメントの CN 伸縮振動の吸収強度および二色比 D_x から各温度における相対イミド化率 χ および生成した PI セグメントの配向度 S_{PI} を各々評価した. また, PAA セグメントの配向度 S_{PAA} の評価には, 前駆体 PAA と PI セグメントに共通するジアミン部の芳香環骨格の C=C 伸縮振動バンドを用いた. この C=C 結合の μ は CN 結合と同様に x 軸に平行であり, その配向度 $S_{C=C}$ は S_{PAA} と S_{PI} の線形結合, $S_{C=C} = (1-\chi) \cdot S_{PAA} + \chi \cdot S_{PI}$ で表されるため, 上記の手順で χ と S_{PI} を定めれば S_{PAA} が算出される. ただし, イミド化率 χ は吸収ピーク強度と配向度 S の両方に依存するため, χ の評価には配向度に依存しない不変量を計測する必要がある. pMAIRS 法では IP と OP 方向の吸収強度が同時に得られ, これらの線形和である「 $2A_{IP} + A_{OP}$ 」は配向度に依存しない不変量となる. 以上の手順により評価した各試料の S_{PAA} と S_{PI} の温度依存性を Fig. 4 に示す. PMDA-ODA においては, 加熱に伴って生成する PI セグメントの面内配向性が向上する一方で, PAA セグメントは垂直

配向を示す特異的な現象を見出した(Fig. 4a). この結果から, 加熱前の薄膜中では PAA セグメントの平均配向はランダムであるが, PAA 分子鎖中でも持続長が大きく面内配向性が比較的高い部分が優先的にイミド化することで, 相対的に垂直配向した PAA セグメントが反応後期まで残存し, 見かけ上 S が正值に達すると考えた. ただし, イミド化により持続長がさらに大きい PI セグメントが生成し, 面内配向性は自発的に増幅するため, PAA と PI セグメント全体の平均では S が負となる面内配向性を示す. 一方, sBPDA-PPD においては, イミド化に伴って PAA と PI セグメントの面内配向性は同時に増加した(Fig. 4b). この結果から, sBPDA-PPD の PAA は, PMDA-ODA の PAA に比べて分子鎖の持続長が小さいためイミド化に伴う自発的な面内配向は起こらず, 溶媒蒸発やイミド化に伴う体積減少がもたらす面内方向への強い収縮応力によって PAA, PI 両セグメントの面内配向が誘起されると考えた.

最後に, PI 分子鎖の面内配向性の膜厚依存性について議論する. 一般に, μm オーダーの膜厚を有する PI 膜を PAA から調製した場合, 生成する PI 主鎖の持続長が大きく, 膜が薄いほど面内配向性が増大する. そこで, 比較的大きな持続長をもつと期待される PMDA-TFDB, sBPDA-TFDB, sBPDA-PPD の薄膜を対象として pMAIRS 法により 500 nm 以下の薄膜領域における S の膜厚依存性を検討したところ, 予想に反して膜厚増加に従い面内配向性が増大することが判明した(Fig. 5a). 特に sBPDA-TFDB, sBPDA-PPD では 100–500 nm の膜厚域で面内配向性 ($|S|$ 値) が急激に増加している. 各薄膜の加熱により生じる収縮の程度は膜厚増加に従って急激に増大していたことから(Fig. 5b), sBPDA 骨格を有する PAA においては溶媒蒸発・イミド化時の収縮応力が面内配向を誘起する主要因と考えられ, これは先述の VT-pMAIRS の検討結果を支持する. さらに 100 nm 付近の膜厚域では, sBPDA-PPD が面内配向 ($S \sim -0.25$) を示したものの, sBPDA-TFDB はランダム配向 ($S \approx 0$) を示した. 両 PI

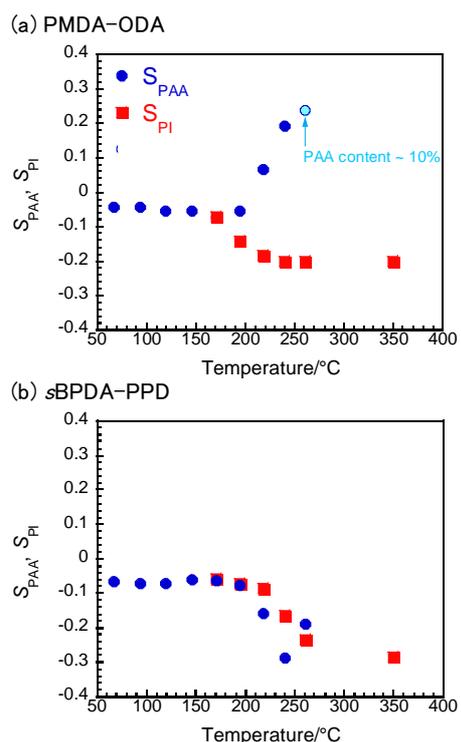


Fig. 4 Temperature dependence of SPAA, and SPI values of (a) PMDA-ODA and (b) sBPDA-PPD.

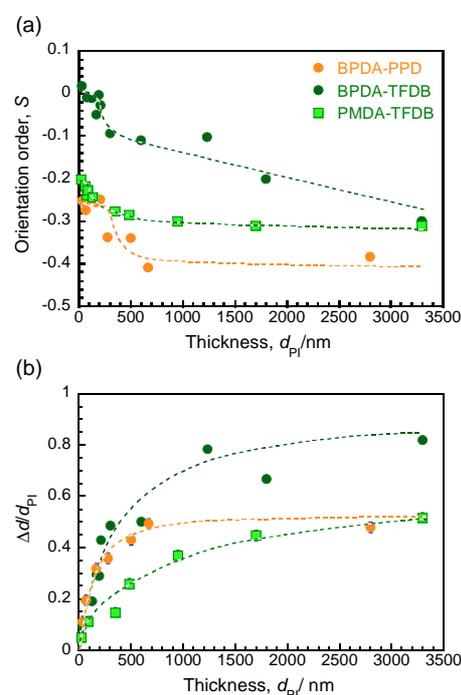


Fig. 5 Thickness, d , dependence of (a) S values and (b) degree of compression (Δd : difference of d before and after imidization, d_{pi} : d after imidization) for PMDA-TFDB, sBPDA-PPD, and sBPDA-TFDB.

はいずれも Fig. 1 に示すように、sBPDA が anti 配置をとる場合には主鎖の直線性が高いことを踏まえると、sBPDA-TFDB 薄膜の挙動は極めて特異といえる。CF₃ 基を有する sBPDA-TFDB では分子間力が減少することで分子鎖の並進運動が促進され、収縮率が小さい場合には応力が緩和されるために、面内配向性を示さなかったと考えられる。この無配向の sBPDA-TFDB 薄膜では、sBPDA 部が syn 配置をとる頻度が高く持続長が減少していると推察される。一方、sBPDA-PPD では収縮率の小さい膜厚域でも応力が緩和せず、面内配向が誘起されたと考えられる。他方、PMDA-TFDB の S の膜厚依存性は比較的小さく、これは VT-pMAIRS 解析に基づいて提案した自発的な面内配向機構を支持する結果である。

【結論】

新たに開発した VT-pMAIRS 法を 6 種の化学構造の異なる PI 前駆体の PAA 薄膜の熱処理過程の配向解析に適用することにより、これまでに明らかとされていなかった薄膜域(膜厚 ≤ 500 nm)における PI 分子鎖の面内配向挙動について、(1)–(3)の知見を得た。(1)PMDA 骨格を有する PAA の場合、パラ異性体分率が多く持続長の大きい領域からイミド化が進行することによって自発的に分子鎖が面内配向する。この過程で面内配向した PAA セグメントが優先して消費されるために、残存する PAA セグメントは見かけ上、垂直配向を示す。(2)sBPDA 骨格を有する PAA は持続長が小さいために自発的な面内配向は起こらず、基板上に拘束された状態で溶媒蒸発・イミド化による体積収縮が起こることによって面内方向に強い引張応力が生じ、分子鎖の面内配向が誘起される。(3)sBPDA 骨格を有する PAA 薄膜では膜厚の増大と共に面内配向性が増大した。これは膜厚の増大と共にイミド化に伴う体積減少率が大きくなり収縮応力が増大した結果であり、(2)で提案した配向機構と矛盾しない。

また、pMAIRS 法で得られる配向度 S_{IR} を、広い膜厚範囲で測定精度が保証されているエリプソトリー法から得られる S_{ELL} と比較することで、芳香族 PI における pMAIRS 測定が高精度で実施できること、さらには pMAIRS を適用可能な膜厚が最大で 500 nm 未満(測定波長域の 10% 未満)であることを初めて実験的に実証した。以上より VT-pMAIRS 法は、イミド化途中の PAA 膜のように反応に伴って組成のみならず分子鎖配向が変化する系の精密解析に対して極めて有効かつ簡易な測定手法であり、今後は PI に止まらずあらゆる薄膜の解析に展開されることが期待される。

【参考文献】

- [1] R. Ishige, K. Tanaka, S. Ando, *Macromol. Chem. Phys.* **2017**, 1700370.
- [2] T. Hasegawa, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 4112-4115.
- [3] Y. Itoh, A. Kasuya, T. Hasegawa, *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 7810–7817.